

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-166128
(P2001-166128A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	
59/62		59/62	
59/68		59/68	
65/26		65/26	

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-286883 (P2000-286883)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成12年9月21日 (2000.9.21)	(72) 発明者	中田 邦彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平11-278882	(72) 発明者	吉岡 正裕 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成11年9月30日 (1999.9.30)	(72) 発明者	野村 章子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物、透明保護膜、カラーフィルターおよび液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、極めて保存安定性がよく、一液保存性が優れているカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物、かかる組成物により形成される高硬度、高屈折率、低複屈折率の透明保護膜を有するカラーフィルター、および、表示特性に優れた液晶表示装置を提供せんとするものである。

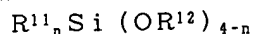
【解決手段】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物は、オキセタン環を有する化合物と、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物と、カチオン性重合開始剤とを含有することを特徴とするものであり、また、本発明のカラーフィルターは、かかるカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物を硬化させてなる透明保護膜を有するものであるか、あるいは、該透明保護膜の押し込み硬度が30～60、屈折率が1.6～1.8であることを特徴とするものである。また、本発明の液晶表示装置は、かかるカラーフィルターを使用したことを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】オキセタン環を有する化合物と、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物と、カチオン性重合開始剤とを含有することを特徴とするカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項2】該カチオン性重合開始剤が、カチオン性熱重合開始剤であることを特徴とする請求項1記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

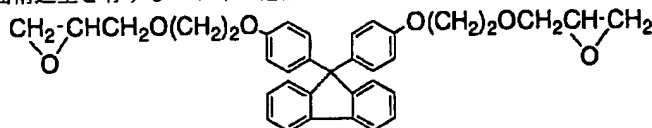
【請求項3】該カチオン性熱重合開始剤が、シラノール



(ここで、 R^{11} は、アルキル基、ビニル基、フェニル基、 γ -グリシドキシプロピル基から選ばれる有機基であり、 R^{12} は、水素、アルキル基から選ばれる有機基であり、 n は1～3の整数を示す。)

【請求項5】該カチオン性重合開始剤が、カチオン性光重合開始剤であることを特徴とする請求項1記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項6】該側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合



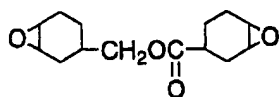
【請求項8】該カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物が、 β -ジケトン類、 β -ケト酸エステル類および塩基性化合物から選ばれた化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項9】該カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物が、さらに脂環式エポキシ化合物を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項10】該脂環式エポキシ化合物のエポキシ当量が200以下であることを特徴とする請求項9記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項11】該脂環式エポキシ化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項10記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【化2】



【請求項12】該カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物が、ポリオール化合物を含有することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項13】該ポリオール化合物の分子量が50～1000であることを特徴とする請求項12記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

および金属キレートからなることを特徴とする請求項2記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項4】該シラノールが、下記一般式(1)で表されるオルガノアルコキシシラン類、該オルガノアルコキシシラン類の加水分解物、および/または、該オルガノアルコキシシラン類の加水分解縮合物であることを特徴とする請求項3記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

(1)

物の平面構造基がフルオレン基類であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項7】該側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項6記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【化1】

【請求項14】該ポリオール化合物が2価の水酸基を含有することを特徴とする請求項13記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項15】該ポリオール化合物が、エチレングリコールであることを特徴とする請求項14記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項16】該カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物が、酸化粒子超微粒子を含有することを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項17】該酸化粒子超微粒子が、2.0以上の屈折率を有するものであることを特徴とする請求項16記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項18】該カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物が、金属アルコキシドを含有することを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項19】請求項1～18のいずれかに記載のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物の硬化物であることを特徴とする透明保護膜。

【請求項20】少なくとも遮光部となるブラックマトリクスと、開口部に画素を形成する3原色の着色層と、透明保護膜とから構成されるカラーフィルターにおいて、該透明保護膜が請求項19記載の透明保護膜であることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項21】オキセタン環を有する化合物と、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物と、カチオン性重合

開始剤とを硬化させてなる透明保護膜を有し、かつ、該透明保護膜の押し込み硬度が30～60であり、かつ、屈折率が1.6～1.8であることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項22】該透明保護膜の膜面に垂直方向の屈折率(n_z)と該透明保護膜の面内で直交する任意の二つの軸方向の屈折率(n_x)および(n_y)との差(複屈折率)の絶対値が0.0005以下であることを特徴とする請求項20または21に記載のカラーフィルター。

【請求項23】該ブラックマトリクス上の一部に3原色からなる着色層の積層により形成された複数のドット状スペーサーを有することを特徴とする請求項22記載のカラーフィルター。

【請求項24】該カラーフィルターが、画素の長軸方向の中心部において、着色層がブラックマトリクスと重なった部分と、重なっていない部分(開口部)の最も低い部分との高低差が0.20 μ m以下で、かつ、該着色層がブラックマトリクスと重なった部分から開口部へ向かう傾斜の最大傾斜角が2°以下であることを特徴とする請求項20～23のいずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項25】請求項20～24のいずれかに記載のカラーフィルターを使用して構成されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項26】該液晶表示装置が、薄膜トランジスタにより液晶を駆動する構造を有するものであることを特徴とする請求項25記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物、透明保護膜、カラーフィルター、および、液晶表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶素子に色分解用カラーフィルターを組み合わせたカラー液晶表示素子が多々提案されている。ここで、カラーフィルターとは、光透過性基板上に形成された赤、緑、青の3原色の画素を一絵素とした多数の絵素から構成されており、各画素間には、表示コントラストを高めるために、一定の幅をもつ遮光領域(ブラックマトリクス)が設けられており、さらに保護膜層やITO透明電極を配しているものもある。この保護膜層には、下層を構成する画素、ガラス、および遮光層等との接着性、上層を構成するITOとの接着性、液晶セルを構成するためのエポキシ封止剤との接着性、画素不純物成分の遮断性、平滑性、耐光性、耐湿熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、および液晶セルを製造する際の基板貼り合わせ工程における耐圧性、強靱性等の幅広い特性が要求される。ガラス基板への保護膜としても同様の特性が要求され、このような保護膜層として、オルガノポリシロキサン、シリコーンポリイミド、エポキ

シ樹脂、アクリル樹脂等が使用されてきたが、平坦化特性に優れていることからエポキシ樹脂が使用される場合が多い。

【0003】また、カラー液晶表示装置の製造工程の中で、セルを作成する工程は次の通りである。まず、2枚のガラス基板に配向膜を形成しラビングを行う。続いて、一方の基板に、ガラスファイバーからなるロッドスペーサーが混入されているシール材を塗布し、2枚の基板を貼り合わせるが、このとき、2枚の基板のギャップを制御するため、マイクロパールと呼ばれる球状スペーサーを基板上に散布する。貼り合わせた2枚の基板の隙間に液晶を注入し、注入口を紫外線硬化樹脂などで封じ、その後、2枚のガラス基板の外側に偏光板を貼り付けてセルが完成する。

【0004】従来、透明保護膜として使用されてきたエポキシ樹脂は、反応性に富んだエポキシ化合物の硬化反応により生成する。その硬化反応は、エポキシ化合物それ自身の開環重合によるホモポリマーの生成と、硬化剤との重付加によるコポリマーの生成に区別される。前者は、重合促進剤を使用した重合により硬化が進行するのに対し、後者は、重合促進剤が存在する、または存在しない条件で、硬化剤とエポキシ樹脂を重付加させることにより、硬化が促進する。いずれの硬化反応においても、室温において反応が徐々に進むため、粘度が上昇するなど保存安定性に問題があり、使用直前にエポキシ化合物と重合促進剤、あるいは、硬化剤を混合する二液型の溶液として使用される必要があり、一液で保存することは困難であった。

【0005】また、従来の透明保護膜では、硬度が小さいため、液晶セルを製造する際の基板貼り合わせ工程において、透明保護膜層やカラーフィルターにスペーサーがめり込むことによりセルギャップの不均一化が起こることや、また、透明保護膜と透明電極の屈折率差が大きいことに基づく反射光強度増大による干渉縞の発生などのために、液晶表示装置に表示不良が発生する場合があった。

【0006】さらに、エポキシ樹脂等を使用したカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物においては、透明保護膜の複屈折率が大きくなり、液晶表示装置において、視野角依存性が表示装置の左右で異なるなどの表示不良が発生する場合があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の欠点を改良し、極めて保存安定性がよく、一液保存性が優れているカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物、該カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物により形成される高硬度、高屈折率、低複屈折率の透明保護膜、さらにかかる透明保護膜を有するカラーフィルター、および、表示特性に優れた液晶表示装置を提供せんとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物は、オキシセタン環を有する化合物と、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物と、カチオン性重合開始剤とを含有することを特徴とするものであり、本発明の透明保護膜は、かかるカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物を硬化させてなるものであり、また、本発明のカラーフィルターは、かかる透明保護膜を有するものであるか、あるいは、オキシセタン環を有する化合物と、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物とを硬化させてなる透明保護膜を有し、かつ、該透明保護膜の押し込み硬度が30～60、屈折率が1.6～1.8であることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の液晶表示装置は、かかるカラーフィルターを使用したことを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者は、透明保護膜の平坦化特性を向上させるために、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物の構成成分を低分子量化すること、および、硬化反応での塗膜収縮を小さくすることが重要であることに着目して検討を行った結果、オキシセタン環を有する化合物（以下、単にオキシセタン化合物という）を、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に使用してみたところ、従来にない極めて良好な平坦化特性を示すことを見出した。

【0011】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物における、エポキシ化合物とオキシセタン化合物の混合比率は、エポキシ化合物100重量部に対して、オキシセタン化合物を5～300重量部使用するのが好ましく、より好ましくは、15～200重量部、さらに好ましくは、10～100重量部使用するものである。オキシセタン化合物が少なすぎると、塗膜の硬度が低下する恐れがあり、また、多すぎると、耐熱性が低下する恐れがあるため好ましくない。

【0012】カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物は、反応性が高いほど、硬化する際、架橋密度が向上するため押し込み硬度が高くなる。しかし、反応性が高いほどゲルタイムが短くなるので、保存安定性が低下し、一液で保存することは困難となる。そこで、一液保存安定性に優れていながらも、硬化する際には反応性が高く架橋密度が向上し、押し込み硬度も高くすることが可能であるようなカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物の開発が必要である。

【0013】エポキシ化合物やオキシセタン化合物のような環状エーテルの硬化反応は、重付加型、アニオン重合型、カチオン重合型の大きく3タイプに分けられる。その中で、本発明者らは、架橋密度向上に有効であるカチ

オン重合型に着目した。

【0014】エポキシ化合物は3員環の環状エーテルであるのに対し、4員環の環状エーテル化合物であるオキシセタン環は、炭素-酸素間の結合がエポキシ環より分極していることから高い反応性を示し、ルイス酸などを熱重合開始剤を用いるとカチオン開環反応が進行する。カチオン開環反応とは、カチオン性重合開始剤が加熱することにより、ルイス酸を放出し、環状エーテルの酸素をオキソニウムイオンとし、連鎖的に環状エーテル酸素を攻撃し反応が進行するものである。すなわち、塗液中では、ルイス酸を放出されない限り、反応は開始しないので、一液保存が可能である。一方、オキシセタン環はエポキシ環より環の歪みが小さいため、熱力学的にオキシセタン環はエポキシ環より安定である。従って、開始反応においては、エポキシ環はオキシセタン環より速いが、成長反応においては、オキシセタン環はエポキシ環より速い。そこで、オキシセタン化合物とエポキシ化合物をブレンドすることによりお互いの短所を補うことができる。つまり、開始反応も速く成長反応も速くかつ一液保存安定性に優れていながら、架橋密度が向上し、押し込み硬度を高くすることができることを見いだした。

【0015】ここで、カチオン開環反応は、エポキシ化合物およびオキシセタン化合物が硬化すると架橋部は、すべてエーテル結合となり、水に弱いエステル結合や、フリーの水酸基の存在がないため、電気特性、耐水性、耐溶剤性等に優れている特徴を有する。

【0016】次に、屈折率向上及び低複屈折率化について述べる。オキシセタン化合物やエポキシ化合物などに含まれる芳香環は高い分極性を示すため、屈折率向上には大いに寄与する。しかし、芳香環はガラス基板上に沿って配向する。そのため、透明保護膜面に垂直方向の屈折率（ n_z ）と該透明保護膜の面内で直交する任意の二つの軸方向の屈折率（ n_x ）および（ n_y ）との差（複屈折率）が発生すると考えられる。そこで、低複屈折率化の方法として、面内での配向を抑制すること、ポリマー主鎖方向の分極率を小さくする、あるいはポリマー主鎖と直交する方向の分極率を大きくすることに着目した。

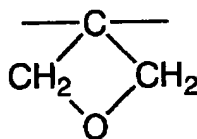
【0017】すなわち、本発明においては、オキシセタン化合物、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物、カチオン性重合開始剤を使用することにより、（1）構成成分の低分子量化、（2）オキシセタン、エポキシ開環付加による硬化反応における硬化収縮の抑制、（3）オキシセタン化合物の高反応性による架橋密度向上、（4）カチオン開環反応を行うことにより、一液化可能で、高い平坦化特性、高硬度を有する透明保護膜を与えるカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物を得ることが可能となった。さらに、ポリマーの側鎖に平面構造基を導入することにより、ポリマー面に垂直方向の屈折率（ n_z ）が高められ、また、ポリマー主鎖方向の面内での配向を立体障害により、抑制することが可能となり、他の特性

を損なうことなく、低複屈折率とすることができることを見出した。また、該ポリマーの側鎖に平面構造基の導入は、屈折率向上にも寄与する。

【0018】本発明の硬化性樹脂組成物を構成するオキセタン環を有する化合物は、下記式(4)で表されるオキセタン環を1つ以上有する化合物である。

【0019】

【化3】

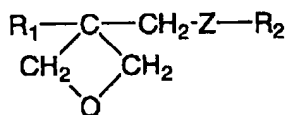


【0020】該化合物は、カチオン性重合開始剤の存在下で加熱することにより重合反応や架橋反応を起こす。このようなオキセタン環を有する化合物としては、オキセタン環を1つ以上有する化合物であれば、種々のものが使用できる。以下に例示する。

【0021】1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(5)で表される化合物等が挙げられる。

【0022】

【化4】



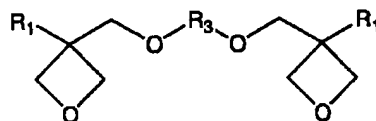
【0023】一般式(5)において、Zは酸素原子または硫黄原子を示す。R¹は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等の炭素原子数1~6個のフルオロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6~18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。R²は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素原子数2~6個のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントニル基、フェナントリル基等の炭素原子数6~18のアリール基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、エトキシベンジル基等の置換または非置換の炭素原子数7~18のアラルキル基、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のアリーロキシアルキルなどのその他の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素原子数2~6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロボキシカルボニル基、

ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2~6個のアルコキシカルボニル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素原子数2~6個のN-アルキルカルバモイル基等である。

【0024】2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(6)で表される化合物等が挙げられる。

【0025】

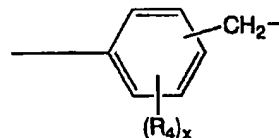
【化5】



【0026】一般式(6)において、R¹は、前記一般式(5)における定義の通りである。R³は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状或いは分枝状の、通常炭素原子数1~20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状の、通常炭素原子数1~120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状或いは分枝状の不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルボキシル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基等である。また、R³は、下記一般式(7)、(8)および(9)で表される基から選択される多価の基でもよい。

【0027】

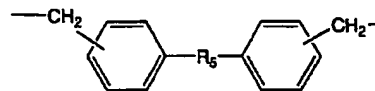
【化6】



【0028】一般式(7)において、R⁴は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基等の炭素原子数1~4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基であり、xは1~4の整数である。

【0029】

【化7】

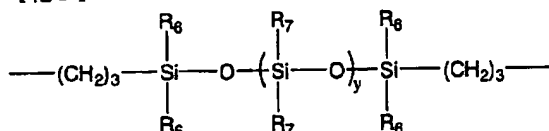


【0030】一般式(8)において、R⁵は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、-NH-、-SO-、-S

O₂-, -C(CF₃)₂-または-C(CH₃)₂-である。

【0031】

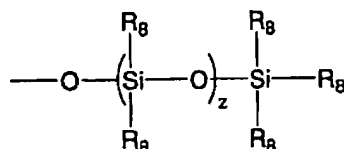
【化8】



【0032】一般式(9)において、R⁶は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアルキル基またはフェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6~18のアリール基である。yは、0~200の整数である。R⁷はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアルキル基またはフェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6~18のアリール基である。R⁷は、下記一般式(10)で表される基でもよい。

【0033】

【化9】

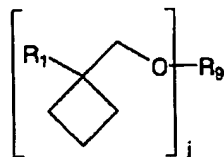


【0034】一般式(10)において、R⁸は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアルキル基またはフェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6~18のアリール基である。zは、0~100の整数である。

【0035】3個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(11)で表される化合物等が挙げられる。

【0036】

【化10】

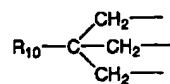


【0037】一般式(11)において、R¹は、前記一般式(5)における定義の通りである。R⁹は、3~10価の有機基を示し、例えば下記式(12)~(14)で表される基等の炭素原子数1~30の分枝状または線状のアルキレン基、下記式(15)で表される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、下記式(16)または式(17)で表される線状または分枝状ポリシロキサン含有基等が挙げられる。jは、R⁹の価数に等しい3~10の整数を示す。

一般式(12)

【0038】

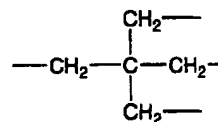
【化11】



【0039】一般式(13)

【0040】

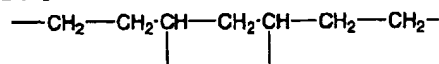
【化12】



【0041】一般式(14)

【0042】

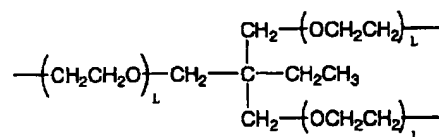
【化13】



【0043】一般式(15)

【0044】

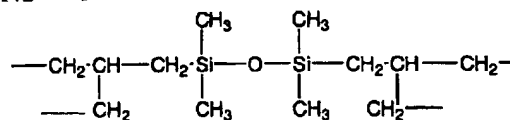
【化14】



【0045】一般式(16)

【0046】

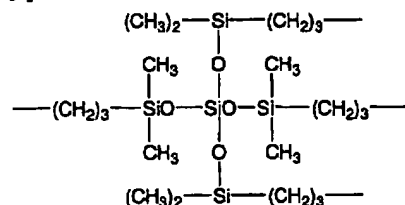
【化15】



【0047】一般式(17)

【0048】

【化16】



【0049】式(12)において、R¹⁰はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数1~6個のアルキル基である。

【0050】式(15)において、Lはそれぞれ同一または異なる1~10の整数である。

【0051】また、オキセタン環を有する化合物としては、上述以外にも、ポリスチレン換算の数平均分子量1000~5000程度の高分子量を有する化合物も挙げ

られる。

【0052】これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0053】これらの中でも、本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物成分として特に好適に使用できるオキセタン環を有する化合物としては、例えば、カーボネートビスオキセタン、アジペートビスオキセタン、テレフタレートビスオキセタン、シクロヘキサジカルボン酸ビスオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エタン、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等で表される化合物が挙げられる。その中でも、さらに特に好適に使用できるのは、透明保護膜の透明性の観点からカーボネートビスオキセタン、アジペートビスオキセタン、シクロヘキサジカルボン酸ビスオキセタン、トリロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルである。

【0054】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物は、カチオン性重合性化合物を含有し、加熱あるいは光などのエネルギー線により重合する。カチオン性重合開始剤として、カチオン性熱重合開始剤とカチオン性光重合開始剤があり、プロセス等により使い分けることができる。ここでいうカチオン性重合開始剤とは、熱あるいは光により、ルイス酸を放出する化合物である。

【0055】カチオン性熱重合開始剤として、脂肪族スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩及びシラノール・金属キレート複合体等を用いることができる。

【0056】好適に用いることができるカチオン性熱重合開始剤の市販品として、アデカオプトンCP-66、CP-77(以上、旭電化工業株式会社製)、サンエイドSI-60L、SI-80L、SI-100Lなどを使用することができる。カチオン性熱重合開始剤の市販品として、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990(以上、ユニオンカーバイド株式会社製)、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171(以上、旭電化工業株式会社製)、Irgacure 261(以上、チバスペシャリティケミカルズ社)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達株式会社製)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103(以上、みどり化学株式会社製)などを使用することができる。

【0057】さらに本発明者らは、検討を重ねた結果、

カチオン性熱重合開始剤として、シラノール-金属キレート複合体がガラス基板との密着性向上に有効であることを見出した。金属キレート化合物としては、ジルコニウムトリスアセチルアセトネートあるいはアルミニウムトリスアセチルアセトネートが好ましく、シラノールとしては、オルガノアルコキシシランが好適である。

【0058】この時、オルガノアルコキシシランとしては、次の一般式(1)で表されるオルガノアルコキシシラン類、あるいは該オルガノアルコキシシラン類の加水分解物および/または加水分解縮合物が好ましい。

【0059】



(ここで、 R^{11} は、アルキル基、ビニル基、フェニル基、 γ -グリシドキシプロピル基から選ばれる有機基であり、 R^{12} は、水素、アルキル基から選ばれる有機基であり、 n は1~3の整数を示す。)

オルガノアルコキシシラン類の具体的な例としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されない。また、エポキシ化合物との相溶性を高めるために、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどのエポキシ基含有オルガノアルコキシシランを使用することができる。これらのオルガノアルコキシシランは、単独で、または、複数のものを併用して使用することができる。また、これらのオルガノアルコキシシラン類は、そのままの状態で使用できるが、加水分解物、加水分解縮合物の状態でも使用できる。加水分解は、オルガノアルコキシシラン類に水を加えて、低温で反応させることにより行い、加水分解縮合は、オルガノアルコキシシラン類に水を加えて、加熱することにより、水とアルコールを留去することにより行う。ここで、加水分解、加水分解縮合には、酸触媒を添加してもよい。

【0060】これらのオルガノアルコキシシランの中で、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物の溶剤中に、水、アルコールなどの低沸点溶剤が残存しないという点から、加水分解縮合物を使用することが好ましい。

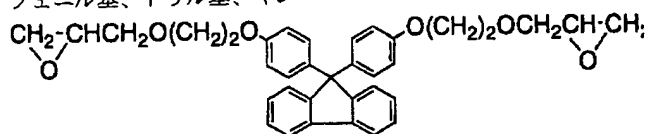
【0061】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物における、カチオン性熱重合開始剤として、金属キレート化合物とオルガノアルコキシシランの混合比率は、オルガノアルコキシシラン100重量部に対して、金属キレート化合物1~10重量部、好ましくは、

2～8重量部である。金属キレート化合物が少なすぎると、熱重合開始剤としての機能を十分果たせない。また、多すぎると、塗膜の強靱性、透明性が低下するため、好ましくない。

【0062】カチオン性光重合開始剤として、ヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアンチモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩、テトラフルオロボレート塩等を用いることができる。

【0063】カチオン性重合開始剤は、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物100重量部に対し0.2～70重量部、好ましくは0.4～50重量部、より好ましくは0.6～20重量部である。重合開始剤の含有量が過大になると、一液保存安定性が低下したり、塗膜の透明性を損なう傾向にある。カチオン性重合開始剤の含有量が過小になると、カチオン重合反応速度（硬化速度）が低下するため、塗膜の硬化が十分でなくなる恐れがある。

【0064】平面構造基を有するエポキシ化合物としては、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物を使用することができる。ここで、側鎖とは、ポリマーの主鎖方向から枝分かれした部分のことである。また、平面構造基とは、ベンゼン環を少なくとも1つ以上有するものであり、単環式のものでは、フェニル基、トリル基、キシ



【0066】（ただし、Rは、 $-O-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ を示し、R'は、水素、または、炭素数4以下のアルキル基を示す。）

また、フルオレン基を含有するエポキシ化合物においては、フルオレン基の存在により、加熱硬化時の昇華、蒸発が抑制できるという効果が得られる。本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物は、カチオン性重合開始剤が熱あるいは光などのエネルギー線により、ルイス酸を発生し、エポキシあるいはオキシエタンの環状酸素を攻撃しオキシニウムイオンとし、連鎖的に反応が開始する。従って、カチオン性重合開始剤は加熱あるいは光などが照射されない限り安定であるが、より保存安定性を向上するため重合抑制剤を添加してもよい。カチオン性重合開始剤が、金属キレート化合物の場合、重合抑制剤としては、 β -ジケトン類、 β -ケト酸エステル類および塩基性化合物が好ましく挙げられ、重合開始剤1重量部に対して、0.09～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは3～4重量部含まれることが好ましい。添加量が少なすぎると保存安定性向上に対してほとんど効果がなく、多すぎると透明性等膜物性の低下を引き起こす恐れがある。これらの重合抑

りル基、クメニル基、メシチル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基など、多環式のものでは、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデン基、アズレン基、フルオレン基など、複素環式のものでは、フリル基、ビリジル基など、「全有機化合物名称のつけ方（新增補版）」に記載されているものなどが挙げられ、これらは、炭化水素基、ハロゲンなどの置換基を有するものでもよい。平面構造基の分子量は小さい場合には配向抑制の効果が小さくなること、また、大きい場合にはポリマー合成の反応性が低下することから、76～2000の範囲にあること、さらには100～1000の範囲にあることが好ましい。特に、配向抑制効果とポリマー反応性の兼ね合いから、フルオレン基類が好ましい。フルオレン基類とは、フルオレンを骨格中に有する基であり、もちろん、炭化水素基、ハロゲンなどの置換基を有しているものも含まれる。1～9位の一価基、および9位での二価基のうち、配向抑制効果の点から、9位の一価基または二価基が好ましく、特に、9位の二価基が好ましい。さらに、入手の容易性からみて、下記一般式（2）のようなエポキシ化合物を使用することが、より好ましい。

【0065】

【化17】

制剤が、室温または低温領域では、本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に含まれる重合開始剤に過剰配位し、ルイス酸の発生を防ぐ。一方で、熱を加えると、重合開始剤に配位している重合抑制剤が揮発し、ルイス酸が発生し急激に硬化が促進する。

【0067】 β -ジケトン類、 β -ケト酸エステル類の具体例としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルアセトン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ベンゾイルアセトアセテート、エチルベンゾイルアセテート、メチルベンゾイルアセテートなどが挙げられ、塩基性化合物の具体例としては炭酸カルシウム、アルミナなどのフィラー、アミン変性物などが挙げられる。特に重合開始剤として、スルホニウム塩類またはシラノール類を使用した場合は、塩基性化合物が、重合開始剤として金属キレート化合物を使用した場合は、 β -ジケトン類、 β -ケト酸エステル類が有効である。

【0068】上記のようなカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物を使用すると、密閉した容器内で、101.325kPa、20℃の条件で7日間保存した場合の粘度変化率が0～2%の範囲にある。

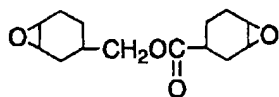
【0069】さらに、脂環式エポキシ化合物を本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に添加してもよい。脂環式エポキシ化合物はカチオン開環重合を行う。ここで、脂環式エポキシ化合物は、特に限定されないが、低分子量化が平坦化特性向上には重要であることから考えて、エポキシ当量が200以下の脂環式エポキシ化合物を使用することが好ましい。ここで、エポキシ当量とは、エポキシ基1モル当たりのグラム数を表すものであり、エポキシ当量が小さい化合物ほど、分子量が低いことを意味する。

【0070】また、エポキシ化合物として、エポキシ当量が200以下のエポキシ化合物のみを使用することが可能であるが、塗膜の接着性、強靱性などの観点から、エポキシ当量が200より大きいエポキシ化合物を含んでいても良い。しかしながら、平坦化特性を良好に保つため、エポキシ当量が200より大きいエポキシ化合物の含有量は、エポキシ化合物全体の40%以下とするのが好ましく、30%以下とするより好ましい。

【0071】また、脂環式エポキシ化合物としては、入手の容易性、コストから考えて、下記一般式(3)の構造の化合物を使用することが好ましい。

【0072】

【化18】



【0073】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物における、エポキシ化合物の混合比率は、側鎖に平面構造基を有するエポキシ化合物100重量部に対して、脂環式エポキシ化合物10~100重量部、好ましくは、15~80重量部、より好ましくは、20~50重量部である。脂環式エポキシ化合物が少なすぎると、塗膜の硬度が低下する、また、多すぎると、耐熱性が低下するため好ましくない。

【0074】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物にポリオール化合物を添加すると、エポキシ基と一級水酸基との反応速度がエポキシ基同士よりも早いので、硬化速度が向上することにより架橋密度が上昇するため、押し込み硬度向上の観点から好ましい。ポリオール化合物の添加量は、通常、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物100重量部に対して3~10重量部であり、好ましくは5~7重量部である。添加量が少なすぎると、押し込み硬度の改良効果がなく、多すぎると逆に塗布性の不良や、耐薬品性の低下を引き起こす。ポリオール化合物としては、反応性の観点から分子量が50~1000であることが好ましく、より好ましくは50~500であり、さらに好ましくは50~100である。分子量が多くなると、ポリオール化合物の反応性が低下し、過小になると、ポリオール化合物が揮発し易

くなる。

【0075】本発明の熱硬化性樹脂組成物で、使用されるポリオールは、1分子中に1個以上、好ましくは2~6個の水酸基を有するものである。一方、1分子中に6個を超える水酸基を含有するポリオールを使用する場合には、得られる透明樹脂膜の押し込み硬度が低下する傾向にある。

【0076】かかるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメチロール、シクロヘキサンジメチロール、トリメチロールプロパン、グリセリン、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,9-ノナンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAポリエチシグリコール、ポリカーボネートポリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、水添ダイマージオールペンタエリトリトール等があり、また、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3個以上の水酸基を含有する化合物を、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールやカプロラクトンで変性することにより得られるポリカプロラクトンポリオールや、2塩基酸とジオールからなるポリエステルで変性することにより得られるポリエステルポリオールを挙げることができる。具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、カプロラクトン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、カプロラクトン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、カプロラクトン変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドロールなどを例示することができる。

【0077】使用できるポリオールの市販品としては、“サンニックス”TP-400、“サンニックス”GP-600、“サンニックス”GP-1000、“サンニックス”SP-750、“サンニックス”GP-25

0, "サンニックス" GP-400, "サンニックス" GP-600 (以上、三洋化成株式会社)、TMP-3 Glycol、PNT-4 Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8 (以上、日本乳化剤株式会社)、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800 (以上、旭電化工業株式会社)、TONE0301、TONE0305、TONE0310 (以上、ユニオンカーバイド社)、“プラクセル” 303、“プラクセル” 305、“プラクセル” 308 (以上、ダイセル化学工業株式会社) などの商品名で入手することができるものを挙げることができる。

【0078】ポリオール化合物の中でも、特に2価の水酸基を含有する化合物が好適であり、具体的にはエチレングリコールが反応性、分子量の観点から好ましい。

【0079】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物において、酸化物超微粒子や金属アルコキシドを添加することにより、該透明保護膜の押し込み硬度および屈折率を大幅に向上させることができる。酸化物超微粒子を含有させる方法は物理的に酸化物超微粒子を透明保護膜中に分散させるのに対し、金属アルコキシドを含有させる方法は化学的に無機酸化物を分散させる方法である。どちらの方法においても、屈折率、平滑性、膜の硬度に及ぼす影響に大きな差はない。

【0080】酸化物超微粒子および金属アルコキシドの具体例は、以下のとおりである。

(a) Sb_2O_5 、 CeO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Ti_2O_3 、 GeO_2 、 TeO_2 、 Pr_2O_3 、 In_2O_3 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ThO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 MnO_2 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 SnO_2 、 HfO_2 、 Nd_2O_3 等の酸化物超微粒子。

(b) $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ga}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Y}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などの金属アルコキシド。

【0081】ここで、透明保護膜の押し込み硬度および屈折率を向上させるため、(a)のような酸化物超微粒子を例として挙げたが、とくにこれに限定されたものではなく、透明保護膜の樹脂成分より高い屈折率を有する酸化物超微粒子であれば使用することができる。屈折率向上にはできるだけ高い屈折率を有する酸化物超微粒子であることが好ましく、屈折率が2.0以上、より好ましくは2.3以上である。

【0082】また、酸化物超微粒子とは、可視光の波長よりも小さな粒径を持つ酸化物粒子のことであり、透明保護膜の透明性を損なわないため、粒径としては、5～

100nmであることが好ましく、5～50nmであればより好ましく、5～10nmであればさらに好ましい。材料としては、下記に示したものを使用できるが、保存安定性、汎用性、コスト、着色性、屈折率向上効率を鑑みると、 TiO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。さらに、屈折率が2.0以上かつ透明性を考慮すると、 Sb_2O_5 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 がより好ましい。

【0083】酸化物超微粒子は、粉体をそのまま樹脂溶液に添加することが可能であるが、酸化物超微粒子の微分散化、分散安定化の点で、酸化物超微粒子を溶剤に分散した酸化物超微粒子ゾルを使用することが好ましい。

【0084】酸化物超微粒子の分散溶剤としては、水、エタノール、メタノール、イソブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、γ-ブチロラクトンなどのエステル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドンなどのピロリドン類などが挙げられる。これらの溶剤のうち、エステル系高沸点溶剤が、酸化物超微粒子の微分散性、保存安定性の点から好ましく、単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの溶剤が、高沸点かつ保存安定性の観点から好ましい。また、酸化物超微粒子含有透明保護膜塗液の保存安定性を鑑みると、酸化物超微粒子の分散溶剤は、透明保護膜で使用する溶剤と同一のものにすることが好ましい。

【0085】(b)の金属アルコキシドの添加も、押し込み硬度および屈折率向上に有効な手段である。シリコン系アルコキシド以外の金属アルコキシドは、水やアルコールと酸性触媒との存在下で、加水分解物を生成し、縮合反応により重合していくことが知られている。そのため、水や酸性触媒の存在する系では、塗液の保存安定性が悪化する場合がある。しかしながら、β-ジケトンやβ-ケト酸エステル類と金属アルコキシド類の反応で

生成する金属錯体は、加水分解および縮合反応を抑制することができるため、保存安定性が向上することが可能となる。したがって、金属アルコキシドを添加する場合は、使用する樹脂や溶剤により、金属アルコキシドを直接添加する方法、あるいは、金属アルコキシドを金属錯体に変換してから添加する方法のどちらかを選択する。

【0086】(b)の金属アルコキシドの中で、経済性、汎用性、透明性の点から、 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 、 $Hf(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ 、 $Ta(OC_2H_5)_5$ 、 $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ を使用することが好ましい。その中で、とくに、 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 、 $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ などのチタン、あるいは、ジルコニウムのアルコキシドが、金属錯体生成の安定性、簡便性の点からより好ましい。 β -ジケトン、 β -ケト酸エステル類の具体例としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ベンゾイルアセトアセテート、エチルベンゾイルアセテート、メチルベンゾイルアセテートなどが挙げられる。本発明で用いられる、チタンおよびジルコニウムのアルコキシドの具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ(n-プロポキシ)チタン、テトラ(n-ブトキシ)チタン、テトライソブトキシチタン、テトラ(s-ブトキシ)チタン、テトラ(t-ブトキシ)チタン、テトラ(n-ペントキシ)チタン、テトラ(t-ペントキシ)チタン、テトラ(n-ヘキソキシ)チタン、テトラ(n-ヘプトキシ)チタン、テトラ(n-オクトキシ)チタン、テトラフェノキシチタン、テトラステアロキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ(n-プロポキシ)ジルコニウム、テトラ(n-ブトキシ)ジルコニウム、テトライソブトキシジルコニウム、テトラ(s-ブトキシ)ジルコニウム、テトラ(t-ブトキシ)ジルコニウム、テトラ(n-ペントキシ)ジルコニウム、テトラ(t-ペントキシ)ジルコニウム、テトラ(n-ヘキソキシ)ジルコニウム、テトラ(n-ヘプトキシ)ジルコニウム、テトラ(n-オクトキシ)ジルコニウム、テトラフェノキシジルコニウム、テトラステアロキシジルコニウムなどのチタンまたはジルコニウムアルコキシドが挙げられる。これらを用いて作製した金属錯体の具体例として、チタンアセチルアセトネート、チタンベンゾイルアセトネート、チタンベンゾイルアセトアセテート、チタンアセトアセテート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムベンゾイルアセトネート、ジルコニウムベンゾイルアセトアセテート、ジルコニウムアセトアセテートなどが挙げられ、その中でもチタンアセチルアセトネート、および、ジルコニウムアセチルアセトネートが保存安定性、コストの観点から、とくに好ましい。保存安定

性などの問題が生じない場合には、金属アルコキシドのみを直接添加しても構わない。

【0087】本発明において、金属錯体の生成法は、金属からの合成、金属ハロゲン化物からの合成、金属ハロゲン化物以外の金属塩からの合成、金属酸化物や水酸化物からの合成、有機金属化合物からの合成などが挙げられるが、入手性、有毒性の観点から、金属アルコキシドからの合成が好ましい。

【0088】以上のような金属アルコキシドを樹脂に含有させる方法は、溶液状態を経由するため、分子レベルで樹脂と均一に反応することが可能である。

【0089】本発明において、前記の(a)の含有率は、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物100重量部に対し、2~300重量部、好ましくは3~200重量部、より好ましくは4~100重量部である。成分(a)の添加量がこれより少ないと、屈折率向上が十分でなく、また、これより多いと透明保護膜の重要な要求特性である透明性が低下したり、クラック等を生じて膜の強度低下の原因となるおそれがある。一方、前記の(b)の含有率は、樹脂100重量部に対し、2~200重量部、好ましくは3~100重量部、より好ましくは4~50重量部である。成分(b)の添加量がこれより少ないと、屈折率向上が十分でなく、また、これより多い場合、透明保護膜の最も重要な要求特性である平坦性、透明性を損なわれる恐れがある。

【0090】(a)、(b)の方法の相違は(a)は物理的に屈折率が高い超微粒子を透明保護膜中に分散させるのに対し、(b)は化学的に金属酸化物を分散させる方法である。(a)の方法は酸化物超微粒子の分散度合いにより、平滑性等に及ぼす影響に差が生じる。一方、(b)の方法は硬化時に加水分解、縮合反応が発生するので、平坦性に悪影響を及ぼす可能性がある。平滑性の観点から、押し込み硬度および屈折率向上には(a)の方法の方がより好ましい。

【0091】塗布性、および、表面の平滑性を良好にする目的で、本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物には界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の添加量は、通常、樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部で好ましくは0.03~1重量部である。添加量が少なすぎると、塗布性、膜表面の平滑性の改良、あるいは無機酸化物微粒子の分散性の改良の効果がなく、多すぎると逆に塗布性が不良となったり、塗膜の強靱性が低下したり、無機酸化物微粒子の凝集が起こる。

【0092】界面活性剤の具体例としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類、アルキル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、フェノール、カルボキシ、メルカプト変

性シリコンオイルなどの変性シリコンオイル類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミンなどの陰イオン界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの陽イオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ソルビタンモノステアレートなどの非イオン界面活性剤などが挙げられる。

【0093】本発明では、これらに限定されずに、上記のような界面活性剤を1種、または、2種以上組み合わせて用いることができる。界面活性剤の添加は、酸化物超微粒子、あるいは、金属アルコキシドの添加前後の、どの時点でも行うことができる。しかし添加の時点で、酸化物超微粒子の分散性が変わる場合があるので、注意を要する。

【0094】また、無機酸化物の導入により、透明保護膜と、ガラス基板や透明電極との熱膨張率の相違が小さくなるため、カラーフィルターの耐クラック性が改良されたり、透明保護膜とガラス基板、透明電極との接着力が向上する。したがって、透明保護膜と透明電極との間にSiO₂膜のような無機中間膜を設ける必要がなくなり、カラーフィルターの製造時間の短縮やコストの低減が図れる場合がある。

【0095】本発明者は透明保護膜の押し込み硬度に着目し、鋭意検討を続けた結果、透明保護膜の押し込み硬度が下記の式(19)で表される範囲内にあれば、セルギャップの不均一による液晶表示装置の表示ムラが発生しないことを見出した。

$$【0096】kP/g\cdot h^2 \geq 30 \quad (19)$$

(ただし、P：硬さ評価時の押し込み荷重(mN)、h：押し込み荷重P(mN)における押し込み深さ(μm)、g：重力加速度(=9.807m/s²)、k：圧子の形状によって決まる定数(=37.838))
基板貼り合わせ工程では、シール材が塗布された基板と球状スペーサーが散布された基板をアライメントして貼り合わせ、両基板の間隔を所定の液晶セルギャップになるまで加熱プレスで締め付けて、シール材を加熱硬化させる。シール材には、通常、均一なセルギャップを実現するために、短く断裁された所定径のガラスファイバーからなるロッドスペーサーが一定量混入されている。このスペーサーの径は、カラーフィルター層の厚みを補正するために、セル内に散布する球状スペーサーの径より1~2μm程度大きく設定されている。したがって、基板貼り合わせ工程では、ロッドスペーサーに接触する部位に非常に大きな圧力が加えられることになる。

【0097】保護膜層の押し込みに対する硬度が小さいと、ロッドスペーサーが保護膜層やカラーフィルターへめり込む、または、めり込みによる保護膜層やカラーフ

ィルター上の画素または遮光層の破壊が発生し、セルギャップが不均一化してしまう。したがって、透明保護膜においては、式(19)に示すように、30以上、好ましくは40以上の押し込み硬度を有することが望ましい。また、押し込み硬度が60より大きいとスペーサーがめり込むことはないが透明保護膜にクラックが入りやすくなるため、押し込み硬度は60以下が好ましい。

【0098】本発明の押し込み硬度とは、一定の荷重速度で徐々に荷重を加えながら稜間角115°の三角錐ダイヤモンド圧子を試料表面に押し込んだときの荷重と押し込み深さの2乗との比から算出される硬度であり、ビッカース硬度と同じ次元を有するが、数値の算出方法や負荷レベル圧子形状の違いから完全に一致するものではない。

【0099】本発明の押し込み硬度は、下記の式(20)によって定義される。

【0100】

$$\text{押し込み硬度} = kP/g\cdot h^2 \quad (20)$$

(ただし、P：硬さ評価時の押し込み荷重(mN)、h：押し込み荷重P(mN)における押し込み深さ(μm)、g：重力加速度(=9.807m/s²)、k：圧子の形状によって決まる定数(=37.838))

押し込み硬度測定に使用する透明保護膜の膜厚には特に制限はないが、膜厚が薄い場合、測定値に保護膜の下地の影響が現れる。したがって、保護膜本来の硬度を測定するための膜厚の好適な範囲としては、3μm以上が好ましく、さらに好ましくは5μm以上がよい。また、保護膜本来の押し込み硬度測定のためには、圧子の押し込み深さの好適な範囲は保護膜の膜厚の1/8以下が好ましく、さらに好ましくは1/10以下である。

【0101】また、圧子の先端形状が加工精度の限界から丸みを持っていることなどにより、押し込み初期の抵抗が大きくなるため、試料最表面層では見かけ上、測定値が大きくなることが知られている。したがって、測定値の信頼性の点から、圧子の押し込み深さは、保護膜の膜厚に対する好適な範囲を超えない範囲で、好ましくは0.3μm以上、さらに好ましくは0.5μm以上、特に好ましくは0.6μm以上がよく、押し込み深さが上記の好適範囲に含まれるように、押し込み荷重等の測定条件を設定することが好ましい。

【0102】透明保護膜がカラーフィルター等の基板上に形成されており、かつ上記の膜厚以下の場合、押し込み硬度の測定値は基板等の下地の影響も含む値となり得る。下地がガラス基板等の場合、下地の影響を含んだ押し込み硬度の測定値は、一般的に膜本来の押し込み硬度よりも大きくなる傾向にある。したがって、上記の膜厚以下の透明保護膜層を有するカラーフィルターでは、式(20)から求められる本発明の押し込み硬度の測定値の好適な範囲は、40以上が好ましく、さらに好ましくは50以上である。

【0103】また、該透明保護膜の屈折率は1.6～1.8が好ましく、さらに好ましくは1.65～1.8、特に好ましくは1.7～1.8である。屈折率がこれより小さいと、透明保護膜と透明電極との屈折率差が大きくなり、反射光強度増大による干渉縞が発生する、また、これより大きいと透明電極の屈折率は1.8なので、透明保護膜と透明電極との屈折率差が大きくなり、同様に干渉縞が発生する。

【0104】ここで、本発明の複屈折率および屈折率は、以下のような光学特性値により定義される。

【0105】 n_{xy} ：透明保護膜のTE方向（膜面と平行な方向）の屈折率

n_z ：透明保護膜のTM方向（垂直な方向）の屈折率

d ：透明保護膜の膜厚

屈折率 $n = (2n_{xy} + n_z) / 3$

複屈折率 $\Delta n = n_{xy} - n_z$

リタデーション：複屈折率と膜厚の積（ $\Delta n \times d$ ）

TE方向の屈折率 n_{xy} は、一般的な分光光度計を用いて測定した反射光の干渉波の振幅から計算した。また、TM方向の屈折率 n_z および、複屈折率 Δn はエリプソメーターにより、透過モードで測定したリタデーションと、上記 n_{xy} の値から計算した。

【0106】液晶表示装置の表示むらを低減するには、本発明の透明保護膜の複屈折率の絶対値が0.0005以下が好ましく、より好ましくは0.0002以下、特に好ましくは0.0001以下である。

【0107】本発明のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に使用される溶剤としては水、エタノール、メタノール、イソブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドンなどのピロリドン類などが挙げられる。これらの中で、エステル系高沸点溶剤が透明保護膜の平滑性の点から好ましく、単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。特に、プロピレングリ

コールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの溶剤が高沸点かつ保存安定性の観点から好ましい。

【0108】次に、本発明のカラーフィルターの構成について述べる。

【0109】本発明のカラーフィルターは、少なくともブラックマトリクス、3原色からなる着色層と、本発明の透明保護膜からなることが好ましく、通常、ガラス基板上に形成される。ガラス基板の厚さは、一般的に、0.5mmから1.5mmの範囲にあるものを使用する場合が多い。

【0110】また、本発明のカラーフィルターは、ブラックマトリクス上の一部に着色層の積層により形成された複数個のドット状スペーサーが形成されていることが好ましい。

【0111】ここで、ドット状スペーサーは、液晶表示装置製造工程上のスペーサー散布を不要にするものであり、歩留まり向上に大きく寄与する。

【0112】さらに、これらのカラーフィルターには、必要に応じて、透明電極、配向膜が設けられていても良い。

【0113】本発明のカラーフィルターの一例について図を用いて説明する。

【0114】図1(a)は、本発明のカラーフィルターの平面図、図1(b)は図1(a)のA-A'断面図を示す。本発明のカラーフィルターは、ガラス4上に形成されたブラックマトリクス1と着色層2と透明保護膜5から構成されており、ブラックマトリクスには、開口部3が存在する。

【0115】図1において、A-A'断面、すなわち、開口部に形成された画素の長軸方向の中心部の断面において、高低差6が0.20 μ m以下で、かつ、最大傾斜角7が2°以下であれば、液晶表示装置において、カラーフィルターの表面の凹凸に基づく表示不良は観察されない。高低差が0.20 μ mより大きくなれば、液晶表示装置の2枚の基板の間隔（セルギャップ）を制御するビーズスペーサーの支持が不安定となり、ビーズスペーサーの移動などにより、表示不良が引き起こされることがある。一方、最大傾斜角が2°より大きくなれば、液晶のプレチルト角が乱れ、表示不良が発生することがある。

【0116】このようなカラーフィルター表面の平坦性は、カラーフィルターの構成に関係なく必要とされるものである。

【0117】さらにカラーフィルターが、透明保護膜を介して着色層上に透明電極層が設けられたものであること、また配向膜が最上層に設けられたものであることが好ましい。

【0118】次に本発明のカラーフィルターの各構成要

素について述べる。

【0119】ブラックマトリクスは画素間の遮光領域であり、液晶表示装置のコントラスト向上などの役割を果たすものであるが、微細なパターンからなる金属薄膜より形成されることが多い。金属としては、Cr、Ni、Alなどが使用される。金属薄膜の形成方法としては、スパッタ法や真空蒸着法などが広く用いられている。また、微細なパターンについては、金属薄膜上に、フォトリソグラフィ法によりフォトレジストのパターンを形成した後、このレジストパターンをエッチングマスクとして金属薄膜のエッチングを行うことにより得られる。

【0120】ところが、金属薄膜により形成されたブラックマトリクスは、製造コストが高く、カラーフィルタそのものの価格を引き上げる原因となっている。さらに、ブラックマトリクス用金属薄膜として一般的に用いられているCrは、反射率が高いため、外光の強い場所ではCrの反射光により表示品位が著しく低下するという問題をもつ。また、ブラックマトリクスの反射率を低減するために、Crと光透過性基板の間に酸化クロムの層を設ける方法が提案されているが、製造コストの面からみて、好ましくない。

【0121】そのため、ブラックマトリクスとしては、遮光剤を樹脂中に分散した樹脂ブラックマトリクスを使用することが好ましい。

【0122】樹脂ブラックマトリクスに使用される遮光剤としては、カーボンブラックや、酸化チタン、四酸化鉄などの金属酸化物粉や、金属硫化物粉や、金属粉の他に、赤、青、緑色の顔料混合物などを用いることができる。この中でも、とくにカーボンブラックは、遮光性に優れており、好ましい。

【0123】遮光剤としてカーボンブラックを使用する場合、色調を無彩色とするため、カーボンブラックの補色の顔料を混合することが好ましい。補色用の顔料としては、青色顔料、および、紫色顔料を、それぞれ単独で、あるいは、両者を混合して使用することができる。

【0124】遮光剤として、カーボンブラックとカーボンブラックに対して補色の顔料を用いた場合には、高い遮光性を得るために、遮光剤中にしめるカーボンブラックの割合を、50重量%以上にするのが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。

【0125】カーボンブラックの補色として使用する代表的な顔料の例をカラーインデックスナンバーで示す。青色顔料の例としては、ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、21、22、60、64などが挙げられるが、とくにピグメントブルー15、15:1、15:2、15:6が好ましい。紫色顔料の例としては、ピグメントバイオレット19、23、29、31、32、33、36、37、39、43、50などが挙げられるが、とくに、ピ

グメントバイオレット23、31、33、43、50が好ましい。

【0126】これ以外にも、緑色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料なども適宜添加しても構わないが、遮光剤中にしめる割合としては、10重量%以下が好ましい。これ以上にすると、ブラック・マトリクスの膜厚あたりの遮光性が低下して好ましくない。

【0127】樹脂ブラックマトリクスに使用される樹脂としては、アクリル系、エポキシ系などの透明樹脂を使用することができるが、塗膜の耐熱性、耐光性、耐溶剤性からみて、樹脂としては、ポリイミドを使用することが好ましい。ポリイミドは、前記のポリアミク酸を経由して合成したものをを使用することができる。

【0128】3原色の着色層については、色素を樹脂中に分散したものを用いることができる。顔料は3原色を表すために適当なものを組み合わせて使用することができる。使用できる色素としては、赤、橙、黄、緑、青、紫などの顔料や染料が挙げられるが、これらに限定されない。また、樹脂としては、アクリル系、エポキシ系などの透明樹脂を使用することができるが、塗膜の耐熱性、耐光性、耐溶剤性からみて、樹脂としては、ポリイミドを使用することが好ましい。

【0129】また、透明電極は、通常、インジウム・錫酸化物(ITO)が使用される。透明電極は、液晶を駆動させるために必要なものであるが、横電界駆動の表示方式の液晶表示装置では、透明電極はカラーフィルター側には必要でないため、透明電極を設けないカラーフィルターが使用される。

【0130】さらに本発明のカラーフィルターには、必要に応じて配向膜を形成する。これはポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコールなどの有機樹脂膜をラビングしたもので良い。

【0131】本発明の液晶表示装置は、本発明のカラーフィルターを使用したことを特徴とするものである。本発明のカラーフィルターを使用することにより、干涉縞などの表示不良発生を抑制することが可能になる。また、本発明のカラーフィルターは、カラー液晶表示装置に用いられることから、本発明の液晶表示装置の駆動には、薄膜トランジスタ(TFT)を使用することが好ましい。

【0132】

【実施例】以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例1

ビニルトリメトキシシラン 562.07gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセート 700gに溶解したのち、水 204.89g、シュウ酸0.05gを加えた。得られた混合物を、120℃で2時間加熱し、水とメタノールを留去して、加水分解縮合を進行

させた。その後、エバポレーターで水とメタノールをさらに留去した。得られた加水分解縮合物 28 g (固形分濃度 30%)、アルミニウムトリセチルアセトネート 0.46 g、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル 30.2 g、シクロヘキサンジカルボン酸ビスオキシタン 6.7 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70.0 g、アセチルアセトン 1.38 g を加えて、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物 (A1) を得た。

【0133】得られた溶液を東機産業株式会社製 (RE110L) 粘度計によって 25℃、20 rpm の条件で測定された粘度は 3.82 mPas であった。101.325 kPa、20℃ の密閉容器内で 7 日間放置した後、粘度を測定すると、3.83 mPas であった。粘度変化率は 0.26%/7 日であり、一液化可能であった。得られた溶液を、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過した後、スピナーを用いてガラス基板上に塗布し、150℃ の恒温槽にて 10 分間、230℃ の恒温槽にて 30 分間加熱処理し、塗膜を硬化させ、厚さ 8 μm の透明保護膜層とした。得られた塗膜の表面は極めて平滑であり、ピンホールなどは全く見られなかった。

比較例 1

ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル 30.2 g の代わりに、エポキシ当量が 180~190 のビスフェノール A 型エポキシ化合物 30.2 g を使用したこと以外、実施例 1 と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物 (B1) を得た。実施例 1 と同様に粘度変化率を測定すると、3.78 mPas から 7 日後に 3.81 mPas に変化した。粘度変化率は 0.79%/7 日であった。

実施例 2

カラーフィルターの作成方法を以下に示す。

【0134】(樹脂ブラックマトリクス層の作成) 温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した 20 L の反応釜に、 γ -ブチロラクトン 16644.1 g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 600.7 g (3.0 mol)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン 670.2 g (2.7 mol)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン 74.6 g (0.3 mol) を投入し、釜を 30℃ に加熱した。30 分後、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 644.4 g (2.0 mol)、ピロメリット酸二無水物 641.3 g (2.94 mol)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 294.2 g (1.0 mol) を投入し、釜を 58℃ に加熱した。3 時間後、無水マレイン酸 11.8 g (0.12 mol) を添加し、58℃ でさらに 1 時間加熱することにより、ポリアミック酸の NMP 溶液 (P1) を得た。

【0135】カーボンブラック 4.6 g、ポリアミック酸溶液 (P1) 24.0 g、N-メチルピロリドン 61.4 g をガラスビーズ 90 g とともにホモジナイザーを用い、7000 rpm で 30 分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、カーボンブラックミルベースを得た。

【0136】また、ピグメントブルー 15:6 2.2 g、ポリアミック酸溶液 (A3) 24.0 g、N-メチルピロリドン 63.8 g をガラスビーズ 90 g とともにホモジナイザーを用い、7000 rpm で 30 分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、青顔料ミルベースを得た。

【0137】得られたカーボンブラックミルベースおよび青顔料ミルベースを全量混合することにより、樹脂ブラックマトリクス用ペーストを得た。

【0138】樹脂ブラックマトリクス用ペーストを無アルカリガラス基板 (厚さ 0.7 mm) 上にスピンコートし、50℃ で 10 分間、90℃ で 10 分間、110℃ で 20 分間オープンを用いて空気中で加熱乾燥して、膜厚 1.3 μm のポリイミド前駆体着色膜を得た。この膜上にポジ型フォトレジスト (東京応化工業株式会社製 OFPR-800) を塗布し、80℃ で 20 分間加熱乾燥して膜厚 1 μm のレジスト膜を得た。キャノン株式会社製紫外線露光機 PLA-501F を用い、クロム製のフォトマスクを介して、波長 365 nm での強度が 50 mJ/cm² の紫外線を照射した。露光後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの 2.38 wt% の水溶液からなる現像液に浸漬し、フォトレジストおよびポリイミド前駆体着色被膜の現像を同時に行った。エッチング後、不要となったフォトレジスト層をメチルセロソルブアセテートで剥離した。さらにこのようにして得られたポリイミド前駆体着色被膜を窒素雰囲気中で 300℃ で 30 分間熱処理し、膜厚 1.0 μm のポリイミド着色パターン被膜を得た。

【0139】(着色層の作成) 次に、赤、緑、青の顔料として、それぞれ、ピグメントレッド 177、ピグメントグリーン 36、ピグメントブルー 15:6 を用意し、ポリアミック酸溶液 (P1) と混合分散し、赤、青、緑の 3 種類の着色ペーストを得た。

【0140】得られた赤ペーストを樹脂ブラックマトリクス基板上にスピンコートし、50℃ で 10 分間、90℃ で 10 分間、110℃ で 20 分間オープンを用いて空気中で加熱乾燥して、膜厚 1.2 μm のポリイミド前駆体着色膜を得た。この膜上にポジ型フォトレジスト (東京応化工業株式会社製 OFPR-800) を塗布し、80℃ で 20 分間加熱乾燥して膜厚 1.1 μm のレジスト膜を得た。キャノン株式会社製紫外線露光機 PLA-501F を用い、クロム製のフォトマスクを介して、波長 365 nm での強度が 50 mJ/cm² の紫外線を照射した。露光後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサ

イドの2.38wt%の水溶液からなる現像液に浸漬し、フォトレジストおよびポリイミド前駆体着色被膜の現像を同時に行った。エッチング後、不要となったフォトレジスト層をメチルセロソルブアセートで剥離した。さらに、このようにして得られたポリイミド前駆体着色被膜を窒素雰囲気中で300℃で30分間熱処理し、膜厚1.0μmのポリイミド赤色パターン被膜を得た。

【0141】その後、同様にして、緑ペースト、青ペーストのパターンを形成し、赤、緑、青の3原色を有するカラーフィルターを得た。

【0142】(透明保護膜の作成)得られたカラーフィルターにカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A1)をスピンコートし、100℃で5分、250℃で30分加熱することにより、厚さ1.0μmの透明保護膜とした。また、押し込み硬度測定用として、無アルカリガラス基板に厚さ8μmの透明保護膜も作成した。

【0143】押し込み硬度測定は、株式会社島津製作所製ダイナミック超微小硬度計DUH-50を用いて、押し込み荷重0.1gf、荷重速度 2.6×10^{-2} gf/s、荷重時間5秒で測定する。押し込み荷重 4.9×10^{-3} N、荷重速度 2.5×10^{-4} N/s、荷重保持時間5秒で測定する。

【0144】得られた透明保護膜層の押し込み硬度を、上記条件で測定した結果、36.8であった。

【0145】東京精密株式会社製サーフコム1500Aを用いて、得られたカラーフィルターの表面形状を観察した結果、高低差は0.15μm、最大傾斜角は1.7°であった。

【0146】カラーフィルターのガラス基板のみの部分で、TE方向の屈折率 n_{xy} は、大塚電子株式会社製顕微分光光度計MCPD-2000を用いて測定した反射光の干渉波の振幅から計算した。また、TM方向の屈折率 n_z および、複屈折率 $\Delta n (= n_{xy} - n_z)$ は、株式会社島津製作所製エリプソメーターAEP-100を用いて透過モードで測定したリターデーションと、上記 n_{xy} の値から計算した。なお、屈折率 n は $(2n_{xy} + n_z) / 3$ である。

【0147】上記の方法により、得られた透明保護膜を測定したところ、複屈折率は0.0003となり、光学異方性はほとんど無いことがわかった。また、屈折率は1.60となった。

(液晶表示装置の作成)さらに、得られたカラーフィルターを中性洗剤で洗浄した後、ポリイミド樹脂からなる配向膜を印刷法により塗布し、ホットプレートで250℃、10分間加熱した。膜厚は0.07μmであった。この後、カラーフィルター基板をラビング処理し、シール剤をディスペンス法により塗布、ホットプレートで90℃、10分間加熱した。

【0148】一方、ガラス上にTFTアレイを形成した

基板を別途準備し、同様に洗浄した後、配向膜を塗布、加熱した。その後、直径5.5μmの球状スパーサーを散布し、前記カラーフィルター基板と重ね合わせ、オーブン中で加圧しながら160℃で90分間加熱して、シール剤を硬化させた。このセルを120℃、13.3Paで4時間、続いて、窒素中で0.5時間放置した後、再度真空中において液晶注入を行った。液晶注入は、セルをチャンバーに入れて、室温で13.3Paまで減圧した後、液晶注入口を液晶に漬けて、窒素を用いて常圧に戻すことにより行った。液晶注入後、紫外線硬化樹脂により、液晶注入口を封口した。次に、偏光板をセルの2枚のガラス基板の外側に貼り付け、セルを完成させた。さらに、得られたセルをモジュール化して、横電界駆動の液晶表示装置を完成させた。得られた液晶表示装置を観察した結果、表示不良はなかった。

実施例3

実施例2で得られたカラーフィルターに以下の工程で透明電極を付与した。

(透明電極層の作成)さらに、この後、スパッタリング法によりITOを製膜したところ、膜厚が140nmで、表面抵抗が $15 \Omega / \square$ であった。

【0149】得られたカラーフィルターについて、実施例2と同様にして、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、もっとも大きい段差は、0.15μm、最大傾斜角は、1.7°であった。

【0150】また、得られたカラーフィルターを使用して、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、表示不良はなかった。

比較例2

透明保護膜として、比較例1で得られたカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(B1)を使用した以外は、実施例2と同様にしてカラーフィルターを作成した。

【0151】得られたカラーフィルターについて、実施例2と同様にしてカラーフィルターを作成して、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、もっとも大きい段差は、0.17μm、最大傾斜角は、1.7°であった。

【0152】しかしながら、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定を行ったところ、複屈折率は0.01となり、光学異方性が大きいことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ1.59、29.1となった。

【0153】さらに、得られたカラーフィルターを使用して、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、液晶表示装置の左右で色が異なるなどの表示不良が観察された。

実施例4

実施例2と同様にしてカラーフィルターを作成する際に、着色層の膜厚をすべて1.8μmとし、さらに、各着色層の形成と同時に樹脂ブラックマトリクス上の一部

にスペーサーを形成したカラーフィルターを作成した。
なお、形成したスペーサーは3原色の着色層が積層された形態をとっている。

【0154】得られたカラーフィルターについて、実施例2と同様にして、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、もっとも大きい段差は、 $0.15\mu\text{m}$ 、最大傾斜角は、 1.5° であった。

【0155】また、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定を行ったところ、複屈折率は 0.0004 となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。

【0156】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スペーサー散布を取りやめる以外は、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例5

実施例1のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物のアルミニウムトリシアセチルアセトネート 0.46g 、アセチルアセトン 1.38g の代わりに、旭電工業株式会社製アデカオプトマーSP-150を 1.02g を加えた以外は実施例1と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A2)を作成した。A2を実施例1と同様に粘度変化率を測定すると、 $4.23\text{mPa}\cdot\text{s}$ から7日後に $4.35\text{mPa}\cdot\text{s}$ に変化した。粘度変化率は $2.84\%/7$ 日であった。

【0157】得られた溶液を、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した後、スピナーを用いてガラス基板上に塗布し、 80°C の恒温槽にて10分間、キャノン株式会社製紫外線露光機PLA-501Fを用い、露光ギャップを $300\mu\text{m}$ として波長 365nm でのエネルギー線量が $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ になるように行い、塗膜を硬化させ、厚さ $8\mu\text{m}$ の透明保護膜層とした。得られた塗膜の表面は極めて平滑であり、ピンホールなどは全く見られなかった。

【0158】その後、実施例2と同様にしてカラーフィルターを作成した。得られたカラーフィルターにカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A2)をスピンコートし、 80°C で5分、露光ギャップを $300\mu\text{m}$ として波長 365nm でのエネルギー線量が $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ になるように露光し、厚さ $1.0\mu\text{m}$ の透明保護膜とした。表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、 $0.15\mu\text{m}$ 、最大傾斜角は、 1.7° であった。

【0159】また、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は 0.0003 となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ 1.60 、 38.1 となった。

【0160】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スペーサー散布を取りやめる以外は、実施例2と同

様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例6

実施例1のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に脂環式エポキシ化合物である”セロキサイド”2021P(ダイセル化学株式会社製)(エポキシ当量 $128\sim 140$) 6.5g 、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 11g を加えた以外は実施例1と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A3)を作成した。A2を実施例1と同様に粘度変化率を測定すると、 $4.35\text{mPa}\cdot\text{s}$ から7日後に $4.41\text{mPa}\cdot\text{s}$ に変化した。粘度変化率は $1.37\%/7$ 日であった。

【0161】A3を用いて実施例4と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、 $0.14\mu\text{m}$ 、最大傾斜角は、 1.8° であった。

【0162】また、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は 0.0003 となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ 1.6 、 38 となった。

【0163】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スペーサー散布を取りやめる以外は、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例7

実施例1のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に脂環式エポキシ化合物である”セロキサイド”2021P(ダイセル化学株式会社製)(エポキシ当量 $128\sim 140$) 3.5g 、多官能型脂環式エポキシ化合物であるEHPE3150(ダイセル化学株式会社製) 2.1g 、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 10g を加えた以外は実施例1と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A4)を作成した。A4を実施例1と同様に粘度変化率を測定すると、 $4.12\text{mPa}\cdot\text{s}$ から7日後に $4.16\text{mPa}\cdot\text{s}$ に変化した。粘度変化率は $0.97\%/7$ 日であった。

【0164】A4を用いて実施例4と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、 $0.14\mu\text{m}$ 、最大傾斜角は、 1.7° であった。

【0165】また、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は 0.0002 となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ 1.6 、 37 となった。

【0166】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スペーサー散布を取りやめる以外は、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例 8

実施例 1 のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に脂環式エポキシ化合物である“セロキサイド” 2021 P (ダイセル化学株式会社製) (エポキシ当量 128~140) 3.5 g、多官能型脂環式エポキシ化合物である EHPE3150 (ダイセル化学株式会社製) 2.1 g、エチレングリコールプロピレングリコール 3 g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 10 g 加えた以外は実施例 1 と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物 (A5) を作成した。A5 を実施例 1 と同様に粘度変化率を測定すると、4.10 mPa s から 7 日後に 4.13 mPa s に変化した。粘度変化率は 0.73%/7 日であった。

【0167】A5 を用いて実施例 4 と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、0.14 μ m、最大傾斜角は、1.7°であった。

【0168】また、実施例 2 と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は 0.0003 となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ 1.6、38 となった。

【0169】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スパーサー散布を取りやめる以外は、実施例 2 と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例 9

実施例 1 のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に Sb_2O_5 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートゾル溶液 (固形分濃度 20%) を 20 g 加えた以外は実施例 1 と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物 (A6) を作成した。A6 を実施例 1 と同様に粘度変化率を測定すると、3.74 mPa s から 7 日後に 3.76 mPa s に変化した。粘度変化率は 0.53%/7 日であった。

【0170】A6 を用いて実施例 4 と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、0.16 μ m、最大傾斜角は、1.8°であった。

【0171】また、実施例 2 と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は 0.0004 となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ 1.63、41 となった。

【0172】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スパーサー散布を取りやめる以外は、実施例 2 と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例 10

$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 20 g にアセチルアセトン 1

8 g を加え、チタンアセチルアセトネートとしてから、実施例 1 のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に加えた以外は実施例 1 と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物 (A7) を作成した。A7 を実施例 1 と同様に粘度変化率を測定すると、3.76 mPa s から 7 日後に 3.79 mPa s に変化した。粘度変化率は 0.79%/7 日であった。

【0173】A7 を用いて実施例 4 と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、0.19 μ m、最大傾斜角は、1.9°であった。

【0174】また、実施例 2 と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は 0.0004 となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ 1.64、43 となった。

【0175】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スパーサー散布を取りやめる以外は、実施例 2 と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

比較例 3

$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 20 g にアセチルアセトン 18 g を加え、チタンアセチルアセトネートとしてから、比較例 1 のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物に加えた以外は比較例 1 と同様にしてカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物 (B2) を作成した。B2 を用いて実施例 1 と同様に粘度変化率を測定すると、3.81 mPa s から 7 日後に 3.85 mPa s に変化した。粘度変化率は 1.05%/7 日であった。

【0176】実施例 2 と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、0.19 μ m、最大傾斜角は、1.9°であった。

【0177】また、実施例 2 と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は 0.0021 となり、光学異方性は大きいことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ 1.66、37 となった。

【0178】さらに得られたカラーフィルターを使用して、実施例 2 と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、液晶表示装置の左右で色が異なるなどの表示不良が観察された。

実施例 11

γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 100 g を 15°C に冷却し、0.01 N の塩酸水溶液 14.52 g を加え、30 分間攪拌した。得られた溶液に、テレフタレートビスオキセタン 2.5 g、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル 15 g、エチレングリコール 3 g、多官能型脂環式エポキシ化合物である EHPE3150 (ダイセル化学株式会社

製) 4. 2gアロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40g、アルミニウムトリスアセチルアセトネート0. 18g、アセチルアセトン0. 54gを加えて、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A 8)を得た。

【0179】A8を実施例1と同様に粘度変化率を測定すると、4. 23mPasから7日後に4. 27mPasに変化した。粘度変化率は0. 94%/7日であった。

【0180】A8を用いて実施例2と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、0. 16 μ m、最大傾斜角は、1. 7°であった。

【0181】また、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は0. 0004となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ1. 60、35となった。

【0182】さらに得られたカラーフィルターを使用して、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例12

実施例8のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A 5)にTa₂O₅ジエチレングリコールモノエチルエーテルゾル溶液(固形分濃度20%)を20g加えて、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A 9)を得た。A8を用いて実施例1と同様に粘度変化率を測定すると、3. 82mPasから7日後に3. 85mPasに変化した。粘度変化率は0. 78%/7日であった。

【0183】実施例4と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、0. 18 μ m、最大傾斜角は、1. 8°であった。

【0184】また、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は0. 0005となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ1. 67、42となった。

【0185】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スパーサー散布を取りやめる以外は、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

実施例13

実施例8のカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A 5)にTiO₂ジエチレングリコールモノエチルエーテルゾル溶液(固形分濃度20%)を20g加えて、カラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物(A 10)を得た。A10を用いて実施例1と同様に粘度変化率を測定すると、3. 78mPasから7日後に3. 82mPasに変化した。粘度変化率は1. 05%/7日であった。

【0186】実施例4と同様にしてカラーフィルターを作成し、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、最も大きい段差は、0. 19 μ m、最大傾斜角は、1. 7°であった。

【0187】また、実施例2と同様にして、透明保護膜の光学異方性の測定、屈折率および押し込み硬度を測定したところ、複屈折率は0. 0003となり、光学異方性はほとんどないことがわかった。また、屈折率および押し込み硬度はそれぞれ1. 67、43となった。

【0188】さらに得られたカラーフィルターを使用して、スパーサー散布を取りやめる以外は、実施例2と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、カラーフィルターに基づく表示不良は観察されなかった。

【0189】

【発明の効果】本発明によれば、カラーフィルター表面の平坦性を向上させ、光学異方性がほとんどない、押し込み硬度および屈折率が高い透明保護膜を作成することができるカラーフィルター用硬化性樹脂溶液組成物を提供することができる。また、本発明のカラーフィルターを使用すれば、液晶表示装置における表示不良の発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

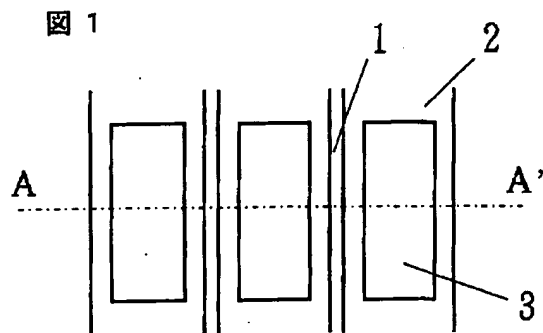
【図1】本発明のカラーフィルターの一例を示す平面図である。

【図2】図1のA-A'での断面図である。

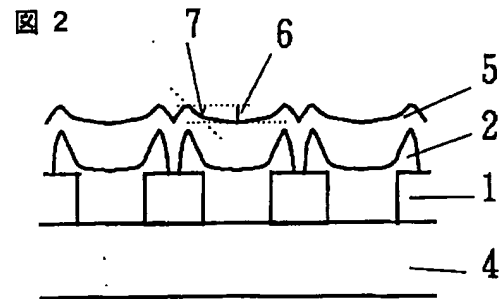
【符号の説明】

- 1: ブラックマトリクス
- 2: 着色層
- 3: 開口部
- 4: ガラス
- 5: 透明保護膜
- 6: 高低差
- 7: 最大傾斜角

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-73-ド' (参考)
C 08 K 3/20		C 08 K 3/20	
C 08 L 63/02		C 08 L 63/02	
71/00		71/00	
G 03 F 7/004	5 0 1	G 03 F 7/004	5 0 1
7/029		7/029	
7/075	5 0 1	7/075	5 0 1
// G 02 F 1/1335	5 0 5	G 02 F 1/1335	5 0 5